

10/535181

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046804 A1

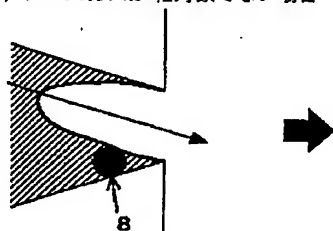
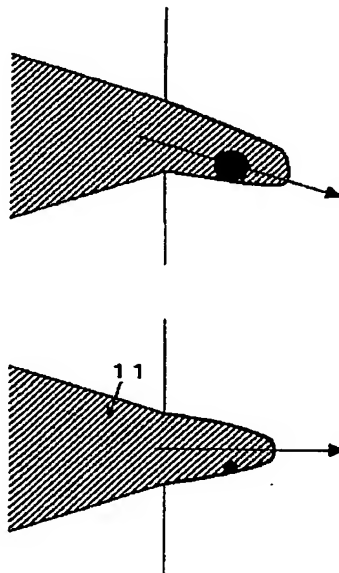
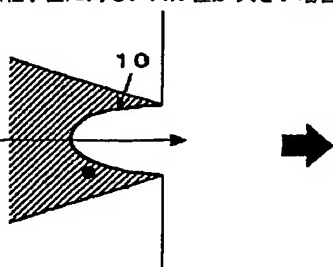
- (51) 国際特許分類: G02F 1/1339
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012045
 (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願 2002-334074
 2002 年 11 月 18 日 (18.11.2002) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
 [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 修一 (YAMAGUCHI, Shuichi) [JP/JP]; 〒399-0738 長野県 塩尻市 大門七番町 5-15 Nagano (JP).
 (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
 (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 液晶表示装置の製造方法

(a) メニスカスが軸対象でない場合

(b) メニスカスが軸対象の場合
(粒子径に対しノズル径が大きい場合)

(57) Abstract: A method for producing a liquid crystal display with high display quality such that light leakage and light pass due to a spacer are prevented and high resolution is achieved. The method comprises a step of ejecting a droplet of a spacer dispersion containing a spacer having a particle diameter R (μm) from a nozzle of an ink-jet apparatus and causing the droplet to land on the surface of a substrate so as to dispose the spacer on the surface. The nozzle size of the nozzle is above $7R$ (μm). The spacer dispersion has a surface tension of 30 to 50 mN/m. The angle of contact of the spacer dispersion with the surface of the substrate is 30° to 90° . In the spacer-disposing step, the droplets are made to land on the surface of the substrate at landing intervals D (μm) satisfying the relationship (1) below. (1)

- (a)...WHEN MENISCUS DOES NOT HAVE AXIAL SYMMETRY
 (b)...WHEN MENISCUS HAS AXIAL SYMMETRY (WHEN NOZZLE SIZE IS LARGER THAN PARTICLE SIZE)

$$D \geq 35 \times \left[\frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明の目的は、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法を提供することである。

本発明は、インクジェット装置のノズルから粒子径R (μm) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記ノズルの口径は、7R (μm) 以上であり、前記スペーサ分散液は、表面張力が30～50mN/m、かつ、前記基板面との接触角θが30～90°であり、前記スペーサを基板上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔D (μm) で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させる液晶表示装置の製造方法である。

$$D \geq 35 \times \left[\frac{R}{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

1

明細書

液晶表示装置の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法に関する。

背景技術

- 10 液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。液晶表示装置は、一般に、図1に示したように、2枚の透明基板1の間に透明電極3、配向膜9、RGB着色膜4、ブラックマトリクス5等が形成され、2枚の透明基板1の外側に偏光板2が配置され、2枚の透明基板1の周囲にシール材10が配設され、シール材10を介して対向配置された2枚の透明基板1の空隙に液
15 晶7が封入されて構成されている。この液晶表示装置において2枚の透明基板1の間隔を規制し適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスペーサ8である。

- 従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布することから、図1に示したように表示部である画素電極上にもスペーサが配置されてしまうことがあった。スペーサは、通常、
20 合成樹脂やガラス等からなり、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサが配置された部分が光漏れを起こす。また、スペーサ表面で液晶の配向が乱れることにより光抜けが起こり、コントラストや色調が低下して表示画質が悪化する。更に、TFT液晶表示装置においては、スペーサが基板上のTFT
25 T素子上に配置されると、基板に圧力がかかったときに素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

このようなスペーサのランダム散布にともなう問題を解決するために、スペーサを非表示部である遮光領域にのみ配置することが提案されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法としては、例えば、特開平4-198

2

9 1 9 号公報には、開口部を有するマスクを用いて、マスクの開口部とスペーサを配置させたい位置とをあわせた上でスペーサを開口部に相当する位置にのみ配置する方法が開示されており、特開平 6—2 5 8 6 4 7 号公報には、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後に透明基板に転写する方法が開示されている。しかし、これらの方法では基板上にマスクや感光体が直接接触するため、基板上の配向膜を損傷したりして液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題があった。

これに対して、特開平 1 0—3 3 9 8 7 8 号公報には、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させた樹脂スペーサを散布することで静電的斥力によって特定の位置に配置させる方法が開示されている。しかし、この方法では配置させたいパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であり、特定の種類の液晶表示装置の製造には適用できない場合があった。

一方、特開昭 5 7—5 8 1 2 4 号公報には、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させるインクジェット法によってスペーサを基板上に配置する方法が開示されている。この方法では、上述の方法のように基板にマスク等を接触させることもなく、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できる点で有効な方法であるといえる。

しかし、従来のインクジェット法では、液晶表示装置の解像度を向上する（スペーサの配置間隔を狭める）ために、スペーサ分散液の液滴の着弾間隔を狭めると、スペーサ分散液の液滴同士が基板上で合着してしまい、一方、スペーサ分散液の液滴同士が基板上で合着しないようにインクジェットヘッドのノズルの口径を小さくしてスペーサ分散液の液滴 1 滴あたりの量を減らすと、スペーサ分散液の液滴の着弾位置の精度が悪くなるため、液晶表示装置の解像度を上げることができないという問題があった。

発明の要約

本発明は、上記に鑑み、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、インクジェット装置のノズルから粒子径 R (μm) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記ノズルの口径は、 $7R$ (μm) 以上であり、前記スペーサ分散液は、表面張力が $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ 、かつ、前記基板面との接触角 θ が $30 \sim 90^\circ$ であり、前記スペーサを基板上に配置する工程において、下記式 (1) の関係を満たす着弾間隔 D (μm) で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させる液晶表示装置の製造方法である。

$$D \geq 35 \times \left[\frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

本発明においては、一定のパターンに従って配列された画素領域と、前記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成された基板 A の前記格子状の遮光領域の格子点、又は、前記基板 A にスペーサ及び液晶を介して対向させる基板 B の前記基板 A の格子状の遮光領域の格子点に対応する位置にスペーサを配置することが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来の液晶表示装置の構成を示す模式図である。図 2 は、スペーサ分散液の液滴の吐出状態を説明する模式図である。

図中、1 は透明基板を表し、2 は偏光板を表し、3 は透明電極を表し、4 は RGB 着色膜を表し、5 はブラックマトリクスを表し、6 はオーバーコートを表し、7 は液晶を表し、8 はスペーサを表し、9 は配向膜を表し、10 はメニスカスを表し、11 はスペーサ分散液を表す。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルから粒子径 R (μm) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾

させることにより上記スぺーサを上記基板上に配置する工程を有する。

上記インクジェット装置としては特に限定されず、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出させるピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方式を用いたインクジェット装置
5 等が挙げられる。なお、上記ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室に液体を吸引又はインク室からノズル先端を通じて液体を吐出する。

上記インクジェット装置のノズルは、通常、インクジェットヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔等の一定の配置方式でインクジェットヘッドに複
10 数個配置される。

上記インクジェット装置のノズルの口径は、スぺーサの粒子径 R (μm) に対して $7R$ (μm) 以上である。 $7R$ (μm) 未満であると、スぺーサの粒子径に比較してノズルの口径が小さすぎてスぺーサを吐出する際に吐出精度が低下したり、著しい場合にはノズルが詰まって吐出ができなくなったりする。通常、スぺーサの粒子径は $1.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることから、インクジェット装置のノ
15 ズルの口径は少なくとも $10 \mu\text{m}$ 以上にされる。

上記インクジェット装置のノズルの口径が粒子径に比較して小さすぎるとスぺーサを吐出する際に吐出精度が低下する理由は、以下のように説明される。

上記インクジェット装置における液滴の吐出方法としては、吐出の直前にノズル先端のメニスカス（インクと気体との界面）を引き込んでから液を押し出す引き打ち法と、メニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち法とがある。一般的なインクジェット装置では引き打ち法が主流であり、引き打ち法は小さな液滴を吐出できるという特徴を有する。上記スぺーサ分散液の液滴の吐出においては、小さな液滴を吐出することが要求されることから、引き打ち
20 法が有効である。上記引き打ち法では、吐出直前にメニスカスを引き込むが、図2（a）に示したように、ノズルの口径が小さい場合には引き込んだメニスカス近傍にスぺーサがあるとメニスカスは軸対称に引き込まれないため、引き込み後の押し出しの際に液滴は直進せず曲がってしまい、吐出精度が低下することになる。一方、図2（b）に示したように、ノズルの口径が大きい場合にはメニスカ

スは軸対称に引き込まれ、引き込み後の押し出しの際に液滴は直進する。

ただし、上記インクジェット装置のノズルの口径は、 $15R(\mu m)$ 及び $150\mu m$ 以下であることが好ましい。 $15R(\mu m)$ 及び $150\mu m$ を超えると、吐出される液滴が大きくなって着弾径が大きくなるのでスぺーサを配置する精度が低下してしまうことがある。

上記インクジェット装置のノズルから吐出される液滴量は、 $10\sim 80pL$ であることが好ましい。上記液滴量を制御する方法としては、例えば、ノズルの口径を最適化する方法、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法等が挙げられる。なかでも、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法はピエゾ方式のインクジェット装置では特に重要である。

上記スぺーサ分散液は、粒子径 $R(\mu m)$ のスぺーサを含有する。

上記スぺーサは、スぺーサ分散液中に単粒子状に分散されることが好ましい。上記スぺーサ分散液中に凝集物が存在するとインクジェット装置の吐出精度が低下することがあり、著しい場合にはインクジェット装置のノズルに閉塞を起こすことがある。

上記スぺーサとしては特に限定されず、例えば、無機系のシリカ微粒子、有機高分子系の微粒子等が挙げられる。なかでも、有機高分子系の微粒子は液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、更に、液晶表示装置内部でのスぺーサの移動が比較的少ないことから好適である。

上記有機高分子系の微粒子としては特に限定されず、通常、強度等の理由から単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合してなるもの等が用いられる。上記混合物における多官能単量体の配合量は 30 重量%以下が好ましい。

上記単官能単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、エチレングリコール（メタ

) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- 5 上記多官能単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート等のポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等のポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート等の2, 2-ビス [4- (メタクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート、2, 2-水添ビス [4- (メタクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシポリプロポキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合して微粒子を製造する方法
25 としては特に限定されず、例えば、懸濁重合、シード重合、分散重合等が挙げられる。

上記懸濁重合とは、単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を貧溶媒中に分散し、目的とする粒子径となるよう重合する方法である。上記懸濁重合では、分散媒として、通常、水に分散安定剤を添加したものが用いられる。

上記懸濁重合における重合条件は重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80℃であることが好ましく、重合時間は3～24時間であることが好ましい。

- 5 上記懸濁重合では、得られる微粒子の粒子径分布が比較的広くなるため、スーパースーとして利用する際には分級操作を行う。従って、多種の粒子径の微粒子を製造するのに好適である。

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散の種粒子に、更に単量体を吸収させて重合することにより、目的とする粒子径にまで膨らませる重合方法である。

- 10 上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されないが、シード重合時の相分離を抑えるため、シード重合時に吸収させる単量体の組成と近い組成であることが好ましく、粒子径分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好適に用いられる。

- 15 上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布に反映されるのでできるだけ単分散であることが好ましく、CV値として5%以下であることが好ましい。

- 20 上記シード重合時に吸収させる単量体としては特に限定されないが、シード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、できるだけ種粒子の組成と近い組成であることが好ましい。例えば、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、種粒子がアクリル系であればアクリル系マルチビニル単量体を用いることが好ましい。

- 25 上記シード重合において種粒子に吸収させる単量体の配合量は、種粒子1重量部に対して20～100重量部であることが好ましい。20重量部未満であると、得られる架橋粒子の破壊強度が充分でないことがあり、100重量部を超えると、シード重合時に粒子合一等が起こり粒子径分布が広がることがある。

上記シード重合では、分級操作をすることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造するのに好適である。

上記分散重合とは、単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加しておくことにより生成

ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋性単量体を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起きやすく安定して単分散架橋粒子を得ることは難しいが、条件を選定することにより可能となる。

上記架橋性単量体は単量体全量に対して50重量%以上とされることが好ましい。50重量%未満であると、分散重合により形成される微粒子は、重合時の溶媒中で表面が柔らかく微粒子同士の衝突により合着が起こるため、粒子径分布が広くなり、更には凝集体となってしまうことがある。また、たとえ単分散性を保っても架橋密度が少ないとスペーサとしての十分な破壊強度が得られないことがある。

上記分散重合では、分級操作をすることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造するのに好適である。

上記各種重合の際には重合開始剤、媒体、分散安定剤等が用いられる。

上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ- α -ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。

上記重合開始剤の配合量は、通常、単官能単量体と多官能単量体との混合物100重量部に対して0.1~10重量部であることが好ましい。

上記媒体としては、使用する単量体に応じて適宜決定されるが、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類；炭化水素等の有機溶媒が好適である。また、これらの有機溶媒と互いに相溶しあう他の有機溶剤、水等との混合溶媒であってもよい。

上記分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、

ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。
また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

上記スペーサは、液晶表示装置のギャップ材として用いられることから一定の強度が必要であり、直径が10%変位した時の圧縮弾性率（以下、10%K値ともいう）は2000～15000MPaであることが好ましい。2000MPa未満であると、液晶表示装置を組立てる際のプレス圧により、変形して適切なギャップをとれなくなることがある。15000MPaを超えると、液晶表示装置に組み込んだ際に基板上の配向膜を傷つけて表示異常を引き起こすことがある。

なお、上記10%K値は、特表平6-503180号公報に準拠して、微小圧縮試験器（島津製作所社製、PCT-200等）を用い、ダイヤモンド製の直径50 μ mの円柱の平滑端面で、微粒子を10%歪ませるための加重から求めることができる。

上記スペーサは、液晶表示装置のコントラスト向上のために着色して用いてもよい。着色されたスペーサとしては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理されたもの、表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色されたもの等が挙げられる。なお、スペーサを形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いてもよい。

上記スペーサは、表面に接着層を設けたり、液晶の配向を乱さないための表面修飾を行ったりしてもよい。

上記表面修飾を施す方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾する方法、特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平11-223821号公報に開示されているようにスペーサ表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられる。スペーサ表面に化学的に結合した表面層を形成する方法は、液晶表示装置のセル中での表面層の剥離や液晶への溶出を防止できることから好適である。なかでも、特開平9-113915号公報に開示されているように表面に還元性基を有する微粒子に酸化剤を反応させ、粒子表面にラジカルを発生させることで

表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度を高く、十分な厚みで形成できることから特に好ましい。

- 上記スぺーサ分散液におけるスぺーサの濃度は0.05～5重量%であることが好ましい。0.05重量%未満であると、吐出されたスぺーサ分散液の液滴中にスぺーサが含まれない確率が高くなる。5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾したスぺーサ分散液の滴中に含まれるスぺーサの数が多くなりすぎて乾燥過程でスぺーサの移動が起こりにくくなったりすることがある。より好ましくは0.1～2重量%である。

上記スぺーサ分散液は、上記スぺーサを媒体中に分散させたものである。

- 10 上記スぺーサ分散液の媒体としては特に限定されず、インクジェットヘッドから吐出される温度で液体である各種化合物が使用できる。なかでも、水溶性又は親水性の液体が好ましい。なお、一部のインクジェット装置のインクジェットヘッドは水系用途にできているため、それらのインクジェットヘッドを使用する際に、疎水性の強い媒体は、インクジェットヘッドを構成する部材を侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりするので好ましくない。また、通常、基板上には配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されているため、配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解したりする等の配向膜汚染性のないものが好ましい。

- 上記水溶性又は親水性の液体としては特に限定されず、例えば、純水；エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；エチレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコ

ール等のプロピレングリコールの多量体；プロピレングリコールの多量体のモノ
 メチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピ
 ルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；プロピレン
 グリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエ
 5 エーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；プロピレングリコ
 ールの多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；1，3
 -プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，
 4-ブタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-
 2，5-ジオール、1，5-ペンタンジオール、2，4-ペンタンジオール、2
 10 -メチル-2，4-ペンタンジオール、2，5-ヘキサジオール、1，6-ヘ
 キサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類；ジオール類のエーテ
 ル誘導体、ジオール類のアセテート誘導体；グリセリン、1，2，4-ブタン
 トリオール、1，2，6-ヘキサントリオール、1，2，5-ペンタントリオ
 ール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール
 15 等の多価アルコール類；多価アルコール類のエーテル誘導体、多価アルコール類
 のアセテート誘導体；ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-
 2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1，3-
 ジメチル-2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、N，N-ジメチ
 ルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ア
 20 セトアミド、N-メチルアセトアミド、 α -テルピネオール、エチレンカーボネ
 ート、プロピレンカーボネート、ビス- β -ヒドロキシエチルスルホン、ビス
 - β -ヒドロキシエチルウレア、N，N-ジエチルエタノールアミン、アビエチ
 ノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。

上記スプレー分散液の媒体は、沸点100℃未満の液体を含有することが好ま
 25 しい。より好ましくは、沸点が70℃以上100℃未満の有機溶媒である。この
 ような有機溶媒としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパ
 ノール等の低級モノアルコール類；アセトン等が挙げられる。これらの比較的
 低沸点の有機溶媒を用いることにより、基板上に吐出したスプレー分散液を乾燥さ
 せる際に比較的低い温度で揮発させることができるので、高温の媒体が配向膜に

接触して配向膜を汚染し、液晶表示装置の表示画質を損なうことを防止できる。

上記沸点 100℃未満の液体は、20℃における表面張力が 25 mN/m 以下であることが好ましい。一般的なインクジェット装置では、吐出する液体の表面張力が 30～50 mN/m であると良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出
5 されたスぺーサ分散液の表面張力は高い方がスぺーサを乾燥過程で移動させるのに適している。上記沸点 100℃未満の液体の 20℃における表面張力が 25 mN/m 以下であると、吐出時はスぺーサ分散液の表面張力を比較的低くすることができるので良好な吐出精度を得ることができ、基板上に着弾後はスぺーサ分散液中の他の成分より先に揮散するのでスぺーサ分散液の表面張力が高くなり、着
10 弾地点中心に向かってのスぺーサの移動を起こしやすくすることができる。

上記沸点 100℃未満の液体の媒体中での比率は 10～80 重量%であることが好ましい。10 重量%未満であると、比較的低い乾燥温度におけるスぺーサ分散液の乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下することがある。80 重量%を超えると、スぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出
15 精度が低下したり、製造時や保管時にスぺーサ分散液が乾燥して凝集粒子が発生したりすることがある。なお、本明細書において、沸点とは、1 気圧下での沸点をいう。

上記スぺーサ分散液の媒体は、沸点 150℃以上の液体を含有することが好ましい。より好ましくは、沸点が 150℃以上 200℃以下の溶媒である。このよ
20 うな溶媒としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。このような溶媒を用いると、スぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出精度が低下することを防いだり、製造時や保管時にスぺーサ分散液が乾燥して凝集粒子が発生することを抑制したりする
25 ことができる。

上記沸点 150℃以上の液体は、20℃における表面張力が 30 mN/m 以上であることが好ましい。30 mN/m 以上であると、スぺーサ分散液の液滴が基板上に着弾し、より低沸点の溶媒成分が揮散した後に、スぺーサ分散液の表面張力を高く保ちスぺーサの移動を起こしやすくすることができる。

上記沸点 150℃以上の液体の媒体中での比率は 10～80 重量%であることが好ましい。10 重量%未満であると、スぺーサ分散液の乾燥による吐出精度の低下、凝集粒子の発生が起こりやすくなることがある。80 重量%を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示面質の低下が起こりやすくなる。

上記スぺーサ分散液は、更に、接着性を付与するための接着成分；スぺーサの分散性を改良したり、表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したり、スぺーサの移動性を改良したりするための各種の界面活性剤、粘度調整剤等を含有していてもよい。

- 10 上記スぺーサ分散液の表面張力は 30～50 mN/m である。30 mN/m 未満であると、スぺーサ分散液と基板面との接触角を大きくすることができず、疎水性が強く表面張力の低い配向膜等を使用した基板であっても、基板上に吐出されたスぺーサ分散液の液滴が基板上に濡れ拡がるためスぺーサの配置間隔を狭くすることができない。50 mN/m を超えると、インクジェットヘッドのノズル
- 15 内に気泡が残って吐出できなくなる。上記スぺーサ分散液の表面張力は、スぺーサ分散液の媒体の配合により調整することができる。

なお、上記スぺーサ分散液の表面張力は、 $-5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の間で任意に設定される吐出時におけるインクジェット装置のインクジェットヘッド温度にて測定される。

- 20 上記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角 θ は $30 \sim 90^{\circ}$ である。 30° 未満であると、基板面に吐出されたスぺーサ分散液の液滴が基板上に濡れ拡がるためにスぺーサの配置間隔を狭くすることができない。 90° を超えると、基板面に吐出されたスぺーサ分散液の液滴が少しの振動で基板上を動き回り、結果として配置精度が悪化したり、スぺーサと基板との密着性が悪くなったりする。上
- 25 記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角 θ は、通常、スぺーサ分散液の媒体の配合によりスぺーサ分散液の表面張力を調整することにより制御することができる。

なお、上記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角 θ は、上記基板面にスぺーサ分散液の液滴を着弾させる際の基板面温度にて測定される。

上記スペーサ分散液の粘度は0.5～15 mPa・sであることが好ましい。0.5 mPa・s未満であると、吐出量をコントロールすることが困難になる等安定的に吐出できなくなることがある。15 mPa・sを超えると、インクジェット装置で吐出できないことがある。より好ましくは5～10 mPa・sである。

- 5 なお、好ましい粘度範囲になるように、-5～50℃の間で、インクジェット装置のインクジェットヘッド温度を制御する等してスペーサ分散液の吐出時の液温を調整してもよい。

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スペーサを基板上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔D(μm)で上記スペーサ分散

- 10 液の液滴を上記基板面に着弾させる。

$$D \geq 35 \times \left[\frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

- 上記式(1)の関係を満たさない小さな着弾間隔で吐出すると、インクジェットヘッドのノズルの口径を小さくしない場合には、吐出されるスペーサ分散液の液滴径が大きく、着弾径も大きくなるので基板上で液滴同士の合着が起き、合着が起きると乾燥過程でスペーサの凝集が一カ所に向かって起こることがなくなるため、結果として乾燥後のスペーサの配置精度が悪くなる。また、吐出されるスペーサ分散液の液滴径を小さくしようとしてインクジェットヘッドのノズルの口径を小さくした場合には、相対的にスペーサ粒子径がノズルの口径に対して大きくなるのでノズルより安定的に同一方向に直線的にスペーサを吐出することができなくなり、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下し、状態が更に悪化するとスペーサによってノズルが閉塞する。
- 15 トヘッドのノズルの口径を小さくしない場合には、吐出されるスペーサ分散液の液滴径が大きく、着弾径も大きくなるので基板上で液滴同士の合着が起き、合着が起きると乾燥過程でスペーサの凝集が一カ所に向かって起こることがなくなるため、結果として乾燥後のスペーサの配置精度が悪くなる。また、吐出されるスペーサ分散液の液滴径を小さくしようとしてインクジェットヘッドのノズルの口径を小さくした場合には、相対的にスペーサ粒子径がノズルの口径に対して大きくなるのでノズルより安定的に同一方向に直線的にスペーサを吐出することができなくなり、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下し、状態が更に悪化するとスペーサによってノズルが閉塞する。
- 20 径を小さくした場合には、相対的にスペーサ粒子径がノズルの口径に対して大きくなるのでノズルより安定的に同一方向に直線的にスペーサを吐出することができなくなり、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下し、状態が更に悪化するとスペーサによってノズルが閉塞する。

- 上記スペーサ分散液の液滴は、液晶表示装置を構成する2枚の基板のうちの一方の表面に着弾させることが好ましい。
- 25 方の表面に着弾させることが好ましい。

上記基板としては特に限定されず、例えば、ガラス、樹脂板等からなり、一般に液晶表示装置のパネル基板として使用されるもの等が挙げられる。上記基板の表面には、通常、液晶分子の配向を制御するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成される。上記配向膜としては特に限定されないが、通常、ポリアミド樹脂が

用いられ、表面をラビング処理することにより液晶分子の配向を制御する。なお、上述したように、上記スペーサ分散液の液滴を着弾させる基板面と上記スペーサ分散液との接触角 θ は $30 \sim 90^\circ$ である。

- 5 どちらか一方の基板は、一定のパターンに従って配列された画素領域と、上記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成されたものであることが好ましい。

- 10 上記スペーサの基板上での配置箇所としては特に限定されず、ランダムに配置しても、特定の位置にパターン化して配置してもよいが、光抜け等のスペーサに起因する液晶表示装置の表示画質の低下を防止するためにパネルの非表示部分に配置することが好ましい。上記非表示部分としては、画素領域の周囲に形成されるブラックマトリクスと呼ばれる遮光領域と、更に T F T 液晶表示装置では T F T 素子が位置する部分が挙げられるが、T F T 素子を破壊することがないようにブラックマトリクス下に配置することが好ましい。

- 15 上記スペーサは、遮光領域下のどのような部分にどのようなパターンで配置しても構わないが、表示部へのはみ出しを防止するため、一定のパターンに従って配列された画素領域と、上記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成された基板 A の上記格子状の遮光領域の格子点、又は、上記基板 A にスペーサ及び液晶を介して対向させる基板 B の上記基板 A の格子状の遮光領域の格子点に対応する位置に配置することが好ましい。

- 20 なお、上記ブラックマトリクスは、通常、幅が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

上記スペーサの配置密度は、通常、 1mm 平方の領域に $50 \sim 350$ 個であることが好ましい。

- 25 上記スペーサ分散液の液滴先端が着弾した基板面の位置と液滴後端が着弾した基板面の位置との距離である着弾間距離 l は、 $40 \mu\text{m}$ より大きくすることが好ましい。なお、吐出された液滴が、数滴に分かれて着弾した場合、最初に着弾した液滴と最も遠く離れて着弾した液滴との液滴間距離が着弾間距離 l となる。

上記着弾間距離 l を $40 \mu\text{m}$ より大きくすることにより、通常のスぺーサ分散液の吐出方法ではスペーサ分散液が着弾時に一つの円形形状の液滴になるのに対し、楕円形の液滴や円形でも数個に小さく分裂した液滴にすることができる。こ

れにより、通常のスぺーサ分散液の吐出方法で得られる着弾径に対して、着弾後の楕円状の液滴の短径や数個に小さく分かれた液滴の中での最大の着弾径を小さくすることができ、パネルの非表示部分に収まり易くなる。

- 上記着弾状況は、インクジェットヘッドに設けられたノズルから液滴が飛び出してからの飛行状態及び基板とインクジェットヘッドとの相対速度により決まる。すなわち、インクジェット方式で吐出されるスぺーサ分散液はノズルから棒状の液滴となって吐出されるが、スぺーサ分散液の液滴は、空中で分裂することなくそのまま基板上に着弾するか、又は、空中で2滴以上の液滴に分裂して基板上に着弾する（一般的にはこちらの場合が多い）。この際、インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 が非常に小さいときには、いずれの飛行状態であっても、同一箇所近傍に着弾するので、ほぼ円形状で着弾する。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 が小さいときには、いずれの飛行状態であっても楕円状になる。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 が大きいときには、空中で分裂しない場合は楕円状になり、空中で分裂する場合は小さく分裂した数滴の円形状又は楕円形状になる。

上記着弾間距離 l は、下記式（2）により算出することができる。

$$l = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \phi} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \quad (2)$$

- 式（2）中、 V_1 （m/s）は、インクジェットヘッドと基板との相対速度を表し、 t （s）は、スぺーサ分散液の液滴先端がインクジェットヘッドの液滴吐出口より吐出されだしてから後端が吐出され終わるまでに要する時間を表し、 L （m）は、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離を表し、 ϕ （°）は、基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度を表し、 V_2 （m/s）は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度を表し、 V_3 （m/s）は、スぺーサ分散液の液滴後端の速度を表す。

上記式（2）より、着弾間距離 l を大きくするには、インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 、吐出時間 t 、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 L を大きくしたり、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 とスぺーサ分

散液の液滴後端の速度 V_3 とを遅く、かつ、スぺーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 をスぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 に対して小さくしたり、基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 ϕ を水平に近づけて $\sin \phi$ を小さくしたりすればよい。

- 5 上記インクジェットヘッド（ピエゾ素子等）の駆動条件等を調整し、上記式（2）の各パラメータを制御してスぺーサ分散液の液滴を吐出することにより、着弾間距離 l を $40 \mu\text{m}$ より大きくすることができる。

次に上記式（2）の各パラメータについて説明する。

- 10 まず、インクジェットヘッドの液滴吐出口（ノズル先端）と基板との距離を L とし、基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度が ϕ となるようにインクジェットヘッド（ノズル）を傾ける等してインクジェットヘッドを設置する。そのノズルより、スぺーサ分散液を、インクジェットヘッドと基板との相対速度が V_1 となるよう動いている基板に対して、液滴先端の速度が V_2 となるように吐出し、時間 t が経過した後に液滴後端が吐出を終えるようにする。このとき
15 のスぺーサ分散液の液滴後端の速度を V_3 とする。これを1サイクルとして、これを繰り返して基板上にスぺーサ分散液の液滴を配置していく。

- 上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 の上限は、駆動装置の加速精度や位置精度等の駆動装置の能力で決まり、現時点では、 100 m/s 程度である。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 V_1 を大きくすることにより、
20 スぺーサ分散液の吐出間隔（1サイクルの時間）が短く、所望の間隔にスぺーサを配置ができなくなる場合には、複数回に分けてスぺーサ分散液を着弾させたり、ノズル数を増やしたりすることにより解決できる。上記スぺーサを複数回に分けて着弾させる方法としては特に限定されず、例えば、移動方向を1回毎に交互に変えて吐出（往復吐出）してもよいし、片方向に移動時のみ吐出（単方向
25 吐出）してもよい。

上記吐出時間 t は、ピエゾ素子に印加する電圧の制御条件に応じて、通常、 $3 \mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ に設定される。上記ピエゾ素子に印加する電圧（波形）の制御条件は、安定的にスぺーサ分散液を吐出できるように、スぺーサ分散液の表面張力や粘度等に応じて設定される。

上記インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 L は $200\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ であることが好ましい。 $200\mu\text{m}$ 未満であると、インクジェットヘッドが予期せぬ振動で基板と接触して基板に傷を付けたりインクジェットヘッドが破損したりすることがある。 3mm を超えると、スぺーサ分散液の液滴が小さいために
5 雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかな液滴の曲がりが増大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。
より好ましくは $300\mu\text{m}\sim 1.5\text{mm}$ である。

上記基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 ϕ は $5\sim 175^\circ$ であることが好ましい。 5° 未満であったり、 175° を超えると、着弾するま
10 で液滴が空中に滞在する時間が延び、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 L が大きくなったときと同様に、スぺーサ分散液の液滴が小さいために
雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかな液滴の曲がりが増大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。

上記スぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 は、ピエゾ式のインクジェット装置
15 ではピエゾ素子に印加する電圧を増減させることにより、一般に $3\sim 20\text{m/s}$ の範囲で制御できる。上記スぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 は $5\sim 12\text{m/s}$ であることが好ましい。

上記スぺーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 よりも小さく、一般には $1\sim 10\text{m/s}$ である。上記スぺーサ分散液の液
20 滴後端の速度 V_3 は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 と、スぺーサ分散液の液滴の分裂状態、すなわちスぺーサ分散液の表面張力や粘度とにより決まる。

上記スぺーサ分散液の液滴は上述した通り棒状に吐出され、基板に着弾するまでに分裂しない場合と分裂する場合とがある。分裂しない場合であって、着弾するまでに空中で球状の液滴になる場合には、着弾時の液滴先端速度と後端速度は
25 ほぼ同じとなる。棒状の液滴が球状になっていくので着弾時の液滴速度は吐出時の液滴先端速度や後端速度と厳密には異なるが、その差は液滴速度に対して小さいので、ここでは同じとする。また、分裂しない場合であって、棒状の液滴のまま着弾する場合には、着弾時の液滴先端速度と後端速度は吐出時の液滴先端速度と後端速度との差が残る。

一方、数個の液滴に分裂する場合には、吐出時の液滴先端速度が着弾時の先頭液滴（一般的にメイン液滴ともいう）の速度となり、吐出時の液滴後端速度が着弾時の最後尾の液滴（一般的にメイン液滴の後続の液滴をサテライト液滴ともいう）の速度となると考えられる。

- 5 なお、通常は、液滴先端速度が 3 m/s 以下の場合には液滴は分裂しないことが多く、液滴先端速度が $3 \sim 20 \text{ m/s}$ の場合には液滴は分裂することが多い。

上述の方法により基板面に着弾したスペーサ分散液を乾燥することにより、スペーサが基板上に配置される。

- 10 上記スペーサ分散液を乾燥する方法としては特に限定されず、例えば、基板を加熱する方法、熱風を吹き付ける方法等が挙げられるが、スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるために、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スペーサの濃度等を適当な条件に設定することが好ましい。

- 15 スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、スペーサが基板上を移動する間に液体がなくなってしまうようにある程度の時間幅をもって乾燥することが好ましい。更に、上記スペーサ分散液に室温で揮発しやすい媒体を使用していると、スペーサ分散液の製造時や保管時に乾燥によって凝集粒子が生成することがあり、インクジェット装置のノズル付近で乾燥してインクジェット吐出性を損なうことがある。ただし、媒体が高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。また、基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下する。
- 20

- 25 これらの条件を考慮すると、本発明の液晶装置の製造方法においてはスペーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度が、スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 以上低い温度であることが好ましい。スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスペーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下することがある。

また、スぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾した後基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる乾燥方法を採用場合には、スぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度がスぺーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 以上低い温度であって、かつ、乾燥完了するまでの間の基板表面温度が 90°C を超えないことが好ましく、 70°C を超えないことがより好ましい。スぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度が、スぺーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスぺーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スぺーサの配置精度が著しく低下することがある。また、乾燥完了するまでの間の基板表面温度が 90°C を超えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。

なお、上記乾燥完了とは、基板上の液滴が消失した時点をいう。

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スぺーサを上記基板上に配置する工程以外は、従来公知の液晶表示装置の製造工程に従って液晶表示装置を作製することができる。

通常、上記スぺーサを上記基板上に配置する工程で作製したスぺーサを配置した基板と、対向する基板とを周辺シール材を用いて加熱圧着し、更に2つの基板間の空隙に液晶を充填することにより、上記スぺーサを配置した基板と対向する基板とをスぺーサ及び液晶を介して対向させて液晶表示装置にする。

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルから粒子径 R (μm) のスぺーサを含有するスぺーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより上記スぺーサを上記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、上記ノズルの口径は、 $7R$ (μm) 以上であり、上記スぺーサ分散液は、表面張力が $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ 、かつ、上記基板面との接触角 θ が $30 \sim 90^{\circ}$ であり、上記スぺーサを基板上に配置する工程において、上記式(1)の関係を満たす着弾間隔 D (μm) で上記スぺーサ分散液の液滴を上記基板面に着弾させるものであることから、スぺーサ分散液の液滴の基板上での合着やノズルから吐出する際の飛行曲がり等を防止してスぺーサ分散液の着弾位置精度を向上することができる。これにより、スぺーサをインクジェット法によつ

て液晶表示装置基板の狭い幅の非表示部分に精度よく配置することができ、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる。

5 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

10 (スペーサ用微粒子の作製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン 15 重量部、イソオクチルアクリレート 5 重量部、及び、重合開始剤として過酸化ベンゾイル 1.3 重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール（クラレ社製、GL-03）の 3% 水溶液 20 重量部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.5 重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水 140 重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下 80℃
15 で 15 時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させてスペーサ用微粒子を得た。得られたスペーサ用微粒子の平均粒子径は 2.5 μm 、CV 値は 3.0% であった。

(スペーサの表面処理)

20 得られたスペーサ用微粒子 5 重量部をジメチルスルホキシド (DMSO) 20 重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部、N-エチルアクリルアミド 18 重量部の混合液中に投入し、ソニケータによって分散させた後均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入し 30℃ にて 2 時間攪拌を続けた。これに 1N の硝酸水溶液で調製した 0.1 mol/L の硝酸第 2 セリウムアンモニウム溶液
25 10 重量部を添加し 5 時間反応を続けた。重合反応終了後反応液を 3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスペーサを得た。

(スペーサ分散液の調製)

得られたスペーサ 0.50 重量部を、表 1 に記載した組成の分散媒にゆっくり

添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させ、 $10\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスぺーサ分散液Aを調製した。

表 1

5

スぺーサ分散液			A	B	C	D	E	RA	RB
配合量 (重量部)	溶媒	イソプロピルアルコール	20	20	10	25	20	100	-
		エチレングリコール	40	40	40	75	40	-	-
		水	40	40	50	-	40	-	100
	スぺーサ		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
スぺーサ粒子径R(μm)			2.5	4.5	4.5	4.5	6.0	4.5	4.5
スぺーサ分散液表面張力(mN/m)			31.7	31.7	37.8	34.2	31.7	21.7	72.6
対基板面接触角θ(°)			44	44	58	50	44	<5	77

10

(インクジェット法によるスぺーサの配置)

表面にITO透明電極を備え、カラーフィルタの画素(縦 $150\mu\text{m}$ ×横 $75\mu\text{m}$ ピッチ)間に幅 $25\mu\text{m}$ のブラックマトリクスが形成されたカラーフィルタガラス基板上に、スピコート法によりポリイミドを含有する溶液(日産化学社製、サンエバー150)を均一に塗布し、 150°C で乾燥した後、 230°C で1時間焼成して硬化させて配向膜が形成された基板を得た。得られた基板をステージに取り付け、ステージに取り付けたヒーターによってステージを加熱することにより 60°C に基板を加熱した。

20

次いで、スぺーサ分散液Aと上記 60°C に加熱された基板面との接触角 θ を測定したうえで式(1)の関係を満たすように、 60°C に加熱されている基板に対し、ノズル口径 $40\mu\text{m}$ のインクジェットヘッドを搭載したピエゾ方式のインクジェット装置にてスぺーサ分散液Aを吐出し、ブラックマトリクスの縦のライン1列おきに $110\mu\text{m}$ 間隔でスぺーサを配置した(縦 $110\mu\text{m}$ ×横 $150\mu\text{m}$ ピッチで配置した)。なお、吐出時におけるスぺーサ分散液Aの表面張力は、 31.7mN/m であった。また、このようにして配置したスぺーサの配置密度は $200\text{個}/\text{mm}^2$ となった。

25

基板上に吐出されたスぺーサ分散液Aが目視では完全に乾燥していることを確認した後、更に乾燥させるため及びスぺーサを基板に固着させるため、 150°C

に加熱したホットプレート上に移して加熱し、30分間放置した。

得られたスペーサが配置されたカラーフィルタガラス基板と対向基板とを周辺シール材を用いて貼り合わせ、シール材を150℃1時間加熱して硬化させ、セルギャップがスペーサの粒子径である空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して液晶表示装置を作製した。

(評価)

液晶表示装置の作製段階における、スペーサ分散液と着弾間隔Dの関係、スペーサ分散液が基板に着弾したときの液滴の状態、スペーサ分散液の液滴を乾燥させた後のスペーサの配置状態、及び、得られた液晶表示装置の表示画質を下記の基準により評価した。

<スペーサ分散液と着弾間隔Dの関係>

○：式(1)の関係を満たしていた。

×：式(1)の関係を満たしていなかった。

<液滴着弾状態>

15 ◎：液滴の着弾中心が遮光領域の格子点に対応する位置にあった。

○：液滴の着弾中心が遮光領域上の位置にあった。

ズレ：液滴の着弾中心が遮光領域上からずれた位置にあった。

合着：液滴同士が合着して大きな液滴になった。

20 スケ：インクジェットヘッドの一部のノズルから吐出せず、スペーサが存在しない部分があった。

<スペーサ配置精度>

○：ほとんど全てのスペーサが遮光領域上にあった。

△：一部のスペーサが遮光領域上からはみ出した位置にあった。

×：多くのスペーサが遮光領域上からはみ出した位置にあった。

25 <表示画質>

○：表示領域中にスペーサがほとんど認められず、スペーサに起因する光抜けがなく良好な画質であった。

△：表示領域中に若干のスペーサが認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。

×：表示領域中にスペーサが多数認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。

結果を表 2 に示した。

5 (実施例 2 ～ 6)

実施例 1 と同様にして作製した平均粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 、CV 値 3.0 % のスペーサ又は平均粒子径 $6.0 \mu\text{m}$ 、CV 値 3.0 % のスペーサ 0.50 重量部を、表 1 に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後、 $10 \mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで
10 濾過して凝集物を除去してスペーサ分散液 B、C、D、E を調製した。表 2 に記載したように、スペーサ分散液としてスペーサ分散液 B、C、D、E を用い、インクジェットヘッドのノズル口径及びスペーサ配置間隔を設定したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示装置の作製、評価を行った。

結果を表 2 に示した。

15

(実施例 7、8)

スペーサ分散液の液滴の着弾位置をブラックマトリクス格子点になるよう調整したこと以外は、それぞれ実施例 2、5 と同様にして液晶表示装置を作製した。

結果を表 2 に示した。

20

(比較例 1 ～ 5)

実施例 1 と同様にして作製した平均粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 、CV 値 3.0 % のスペーサ 0.50 重量部を、表 1 に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後、 $10 \mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスペーサ分散液 B、C、E、
25 RA、RB を調製した。表 2 に記載したように、スペーサ分散液としてスペーサ分散液 B、C、E、RA、RB を用い、スペーサ配置間隔を設定したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示装置の作製、評価を行った。

結果を表 2 に示した。

30

表 2

	スぺーサ 分散液	スぺーサ 粒子径 (μm)	分散液 表面張力 (mN/m)	分散液-基板 接触角 ($^\circ$)	インクジェット ヘッドノズル 口径(μm)	スぺーサ配置間隔		液滴 着弾 状態	スぺーサ 配置 精度	表示 画質
						縦 (μm)	横 (μm)			
実施例1	A	2.5	31.7	44	40	110	150	○	○	○
実施例2	B	4.5	31.7	44	40	110	150	○	○	○
実施例3	C	4.5	37.8	58	40	110	150	○	○	○
実施例4	D	4.5	34.2	50	40	110	150	○	○	○
実施例5	E	6.0	31.7	44	50	110	150	○	○	○
実施例6	C	4.5	37.8	58	40	90	150	○	○	○
実施例7	B	4.5	31.7	44	40	150	150	○	○	○
実施例8	E	6.0	31.7	44	50	150	150	◎	○	○
比較例1	B	4.5	31.7	44	40	90	150	合着	×	×
比較例2	E	6.0	31.7	44	40	110	150	一部ズレ	△	△
比較例3	C	4.5	37.8	58	40	50	150	合着	×	×
比較例4	RA	4.5	21.7	5	40	150	150	合着	×	×
比較例5	RB	4.5	72.6	77	40	90	150	ズケ	—	—

実施例 1 ～ 8 では、スペーサは精度よくほとんど非表示領域に配置され、得られた液晶表示装置の表示画質に優れていた。実施例 7、8 で得られた液晶表示装置の表示画質は、特に優れていた。一方、比較例 1 ～ 5 では、スペーサの配置精度が悪く非表示領域にまで配置され、得られた液晶表示装置の表示画質に劣って

5 いた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造

10 方法を提供することができる。

請求の範囲

1. インクジェット装置のノズルから粒子径 R (μm) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、
5 前記ノズルの口径は、 $7R$ (μm) 以上であり、
前記スペーサ分散液は、表面張力が $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ 、かつ、前記基板面との接触角 θ が $30 \sim 90^\circ$ であり、
前記スペーサを基板上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔 D (μm) で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

$$D \geq 35 \times \left[\frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

- 15 2. 一定のパターンに従って配列された画素領域と、前記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成された基板Aの前記格子状の遮光領域の格子点、又は、前記基板Aにスペーサ及び液晶を介して対向させる基板Bの前記基板Aの格子状の遮光領域の格子点に対応する位置にスペーサを配置することを特徴とする請求の範囲第1項記載の液晶表示装置の製造方法。

1/1

図 1

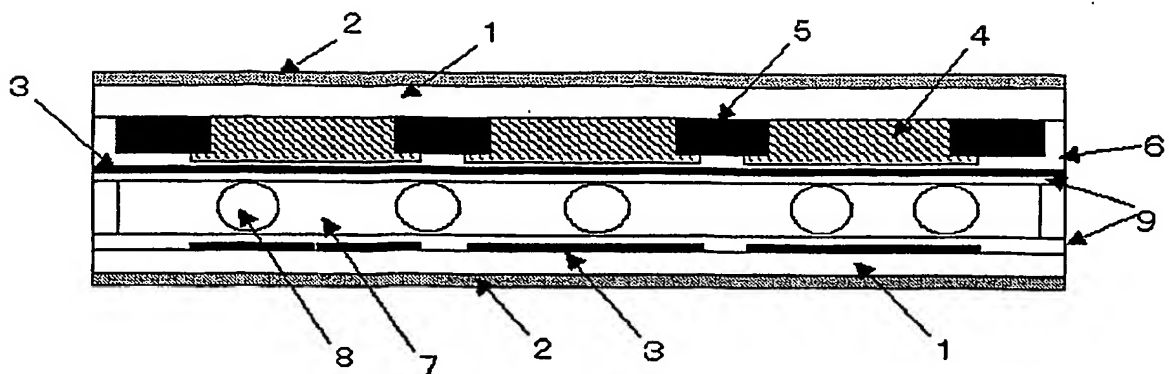
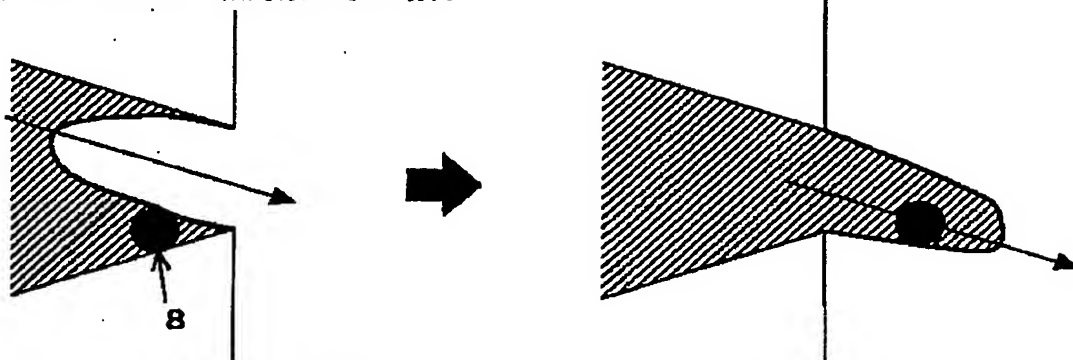
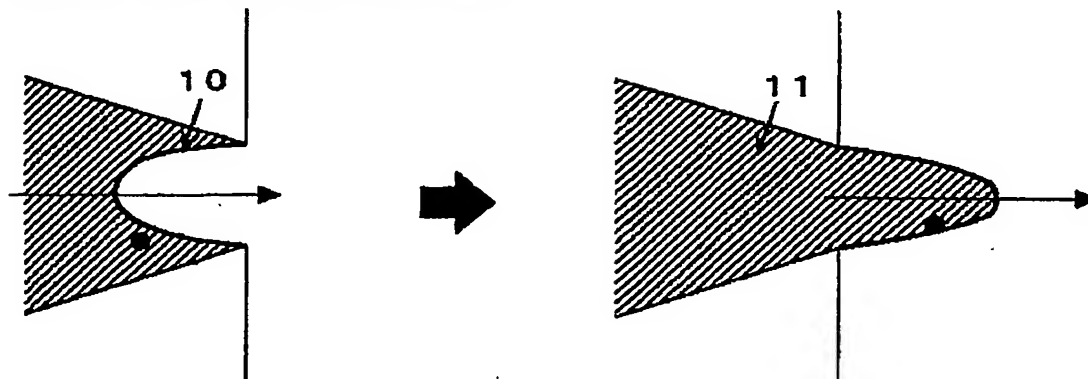


図 2

(a) メニスカスが軸対象でない場合

(b) メニスカスが軸対象の場合
(粒子径に対しノズル径が大きい場合)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-288451 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
Y	JP 11-281985 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
Y	JP 2001-51280 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6280799 B1 (Dai Nippon Printing Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Full text; all drawings & JP 2000-246887 A	1-2
A	JP 2000-347191 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
A	JP 2002-207217 A (Seiko Epson Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02F1/1339		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02F1/1339		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-288451 A (大日本印刷株式会社) 2000. 10. 17 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 11-281985 A (旭硝子株式会社) 1999. 10. 15 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08. 12. 03	国際調査報告の発送日 24.12.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山口 裕之 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2X 2913

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-51280 A (宇部日東化成株式会社) 2001.02.23 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2
Y	US 6280799 B1 (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) 2001.08.28 全文, 全図 & JP 2000-246887 A	1-2
A	JP 2000-347191 A (株式会社日本触媒) 2000.12.15 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2002-207217 A (セイコーエプソン株式会社) 2002.07.26 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2